(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0115917
(43) 공개일자 2024년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/18 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/76* (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/1833 (2013.01)
C08G 18/3275 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7023569
(22) 출원일자(국제) 2022년12월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/052697
(87) 국제공개번호 WO 2023/114201
국제공개일자 2023년06월22일
(30) 우선권주장
PCT/CN2021/137719 2021년12월14일 중국(CN)

(71) 출원인
헌츠만 페트로케미칼 엘엘씨
미국 텍사스 77380 더 우드랜즈 10003 우들록 포레스트 드라이브
(72) 발명자
우 민
중국 200245 상하이 상하이 민항 원징 로드 479
량 이더
중국 200245 상하이 상하이 민항 원징 로드 479
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **폴리우레탄 조성물**

(57) 요 약

악취가 감소된 폴리우레탄 발포체 조성물 및 이의 제조방법이 제공된다. 폴리우레탄 발포체 조성물은 (a) 다관능성 이소시아네이트, (b) 이소시아네이트 반응성 조성물 및 (c) 아민 촉매를 포함할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08G 18/6688 (2013.01)
C08G 18/7607 (2013.01)
C08G 18/7621 (2013.01)
C08G 18/7664 (2013.01)
C08L 75/02 (2013.01)
C08L 75/08 (2013.01)
C08G 2110/0083 (2021.01)
(72) 발명자
지 런제
중국 200245 상하이 상하이 민항 원징 로드 479
장 이
중국 200245 상하이 상하이 민항 원징 로드 479

판 평
중국 200245 상하이 상하이 민항 원징 로드 479

명 세 서

청구범위

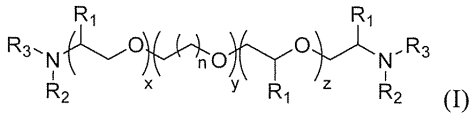
청구항 1

(a) 다관능성 이소시아네이트;

(b) 이소시아네이트 반응성 조성물 및

(c) 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 촉매를 포함하는, 폴리우레탄 조성물.

[화학식 (I)]



(I)

상기 화학식 (I)에서,

R_1은 메틸 또는 에틸 그룹이고,

R_2 및 R_3은 치환되지 않거나 치환된 알킬, 알케닐, 아릴, 알킬아릴 또는 알콕시 그룹으로부터 개별적으로 선택되고,

n = 1, 2 또는 3이고,

x + y + z는 8 내지 25이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리우레탄 조성물이 약 0.6 내지 약 4의 범위의 NCO 지수를 갖는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 NCO 지수가 약 0.7 내지 약 1.3의 범위인, 폴리우레탄 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다관능성 이소시아네이트가 중합체성 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 이성질체 혼합물, 톨루엔 디이소시아네이트 이성질체 혼합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 조성물이 다관능성 폴리올 또는 다관능성 아민을 포함하는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 이소시아네이트 반응성 조성물이 다관능성 폴리올을 포함하는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 다관능성 폴리올이 폴리에테르 폴리올인, 폴리우레탄 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, R_2 및 R_3이 메틸 그룹 및 에틸 그룹으로부터 개별적으로 선택되는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, n = 1인, 폴리우레탄 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, n = 2 또는 3인, 폴리우레탄 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, x + y + z가 8 내지 15인, 폴리우레탄 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 폴리우레탄 조성물 중 중량 퍼센티지로 나타내는 성분 (b) 대 성분 (c)의 비가 약 10:1 내지 약 2,000:1의 범위의 양인, 폴리우레탄 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 성분 (b) 대 성분 (c)의 비가 약 20:1 내지 약 1,500:1의 범위의 양인, 폴리우레탄 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 성분 (b) 대 성분 (c)의 비가 약 50:1 내지 약 1,000:1의 범위의 양인, 폴리우레탄 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 조성물이 적어도 하나의 쇄 연장제를 추가로 포함하는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 난연제, 항산화제, 계면활성제, 물리적 발포제 또는 화학적 발포제, 가교제, 발포 안정제, 충전제 또는 안료 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 폴리우레탄 조성물.

청구항 17

제1항에 기재된 폴리우레탄 조성물의 제조방법으로서, 성분 (b)와 성분 (c)를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계 및 상기 혼합물과 성분 (a)를 혼합하는 단계를 포함하는, 폴리우레탄 조성물의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 성분 (a)가 TDI, 중합체성 MDI 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 성분 (b)가 폴리에테르 폴리올을 포함하는, 폴리우레탄 조성물의 제조방법.

청구항 19

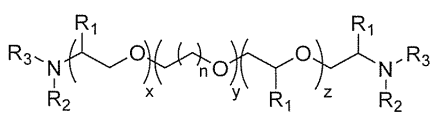
폴리우레탄 발포체의 악취를 감소시키는 방법으로서,

(a) 다관능성 이소시아네이트와

(b) 이소시아네이트 반응성 조성물을

(c) 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 촉매의 존재 하에 반응시키는 단계를 포함하는, 폴리우레탄 발포체의 악취를 감소시키는 방법.

[화학식 (I)]



(I)

상기 화학식 (I)에서,

R_1은 메틸 또는 에틸 그룹이고,

R_2 및 R_3은 치환되지 않거나 치환된 알킬, 알케닐, 아릴, 알킬아릴 또는 알콕시 그룹으로부터 개별적으로 선택되고,

n = 1, 2 또는 3이고,

x + y + z는 8 내지 25이다.

청구항 20

제1항 내지 제15항 중 어느 하나에 기재된 폴리우레탄 조성물을 사용하여 운송 수단의 내부 부분(interior part)을 형성하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원에 대한 교차 참조**

[0002] 본 발명은 2021년 12월 14일에 출원된 PCT 특허출원 제PCT/CN2021/137719호에 대해 우선권을 주장한다. 상기 출원은 인용에 의해 본원에 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 일반적으로, 악취가 감소된 폴리우레탄 조성물, 보다 구체적으로는 폴리우레탄 발포체에 유용한 폴리우레탄 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 3급 아민 촉매를 사용하여 폴리우레탄(PU) 또는 폴리우레아 조성물의 제조방법은 이미 당업계에 공지되어 있다. GB1287181은 우레탄 발포체 제조 시 촉매로서의 3급 아민의 사용을 개시한다. 그러나, GB1287181은 PU 발포체의 악취를 감소시킬 수 있는 3급 아민이 있는지 여부를 확인하지 않았다. CN1898289는 폴리우레탄 발포체 제조 시 3급 아민 말단화 폴리올의 사용을 개시한다. 그러나, CN1898289는 폴리우레탄 발포체의 악취를 줄이면서도 여전히 우수한 반응성을 가질 수 있는 3급 아민 말단화 폴리올이 있는지 여부를 확인하지 않았다.

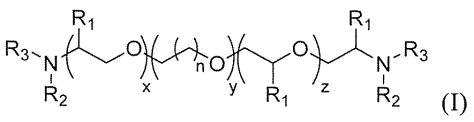
[0006] 상기 열거된 최신 기술에도 불구하고, 우수한 반응성을 갖고 악취를 상당히 감소시킬 수 있는 폴리우레탄 발포체에 유용한 폴리우레탄 조성물의 개발에 대한 지속적인 요구가 있다.

발명의 내용

[0007] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 본 발명의 조성물 및 방법이 악취가 감소된 PU 발포체를 제공한다는 것이 발견되었다. 본 발명에 개시되는 PU 조성물의 이점은 (1) 감소된 악취 방출; (2) 우수한 반응성 및 (3) 발포체의 기계적 성질에 거의 또는 전혀 영향을 미치지 않음을 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명은, 악취 방출이 감소된 조성물 및 상기 조성물의 제조방법에 관한 것이다. 일 양태에서, 본 발명은 (a) 다관능성 이소시아네이트; (b) 이소시아네이트 반응성 조성물 및 (c) 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 촉매를 포함하는 폴리우레탄 조성물을 제공한다.

[0009] [화학식 (I)]

[0010] 
(I)

[0011] 상기 화학식 (I)에서,

[0012] R_1은 메틸 또는 에틸 그룹이고,

[0013] R_2 및 R_3은 치환되지 않거나 치환된 알킬, 알케닐, 아릴, 알킬아릴 또는 알콕시 그룹으로부터 개별적으로 선택되고,

[0014] n = 1, 2 또는 3이고,

[0015] x + y + z는 8 내지 25이다.

[0016] 다른 양태에서, 본 발명은 폴리우레탄 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0017] 다른 양태에서, 본 발명은 폴리우레탄 조성물을 사용하여 운송 수단의 내부 부분(interior part)을 형성하는 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 용어 "포함하는" 및 이의 파생어는, 본원에 나타나는 경우, 임의의 추가의 성분, 단계 또는 절차의 존재를, 동일한 추가의 성분, 단계 또는 절차가 본원에 개시되는지 여부와 관계없이, 배제하고자 하는 것이 아니다. 의심의 여지를 피하기 위해, 용어 "포함하는"을 사용하여 본원에 청구되는 모든 조성물은, 달리 명시되지 않는 한, 임의의 추가의 첨가제, 보조제 또는 화합물을 포함할 수 있다. 반면, 용어 " 내지 로 본질적으로 이루어지는"은, 본원에 나타나는 경우, 작동에 필수적이지 않은 것을 제외한 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 임의의 후속 언급 범위로부터 제외하며, 용어 " 내지 로 이루어지는"은, 사용되는 경우, 구체적으로 설명되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 제외한다. 용어 "또는"은, 달리 명시되지 않는 한, 열거된 구성원을 개별적으로 그리고 임의의 조합으로 나타낸다.

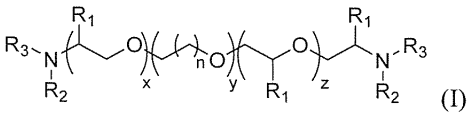
[0019] 관사 "a" 및 "an"은 상기 관사의 문법적 대상 중 하나 또는 하나 초과(즉, 적어도 하나)를 나타내기 위해 본원에 사용된다. 예를 들면, "수지(a resin)"는 하나의 수지 또는 하나 초과의 수지를 의미한다.

[0020] 어구 "일 양태에서", "일 양태에 따라" 등은 일반적으로 상기 어구 뒤에 오는 특정한 특징적인 구성, 구조 또는 특징이 본 발명의 적어도 하나의 양태에 포함되고, 본 발명의 하나 초과의 양태에 포함될 수 있음을 의미한다. 중요한 점은, 이러한 어구가 반드시 동일한 양태를 나타내는 것은 아니라는 것이다.

[0021] 본원 명세서가 성분 또는 특징적인 구성이 특징을 "포함할 수 있음 또는 가질 수 있음("may", "can", "could" or "might" be included or have a characteristic)"이라고 언급하는 경우, 상기 특정 성분 또는 특징적인 구성은 상기 특징을 포함하거나 가질 필요는 없다.

[0022] 본 발명은 일반적으로, (a) 다관능성 이소시아네이트; (b) 이소시아네이트 반응성 조성물 및 (c) 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 촉매를 포함하는 폴리우레탄 조성물을 제공한다.

[0023] [화학식 (I)]

[0024] 

(I)

[0025] 상기 화학식 (I)에서,

[0026] R_1은 메틸 또는 에틸 그룹이고,

[0027] R_2 및 R_3은 치환되지 않거나 치환된 알킬, 알케닐, 아릴, 알킬아릴 또는 알콕시 그룹으로부터 개별적으로 선택되고,

[0028] n = 1, 2 또는 3이고,

[0029] x + y + z는 8 내지 25이다.

[0030] 일 양태에 따르면, 다관능성 이소시아네이트는 화학식 $Q(NCO)_m$으로 나타내어지는 것을 포함하며, 상기 화학식에서 m은 2 내지 5, 바람직하게는 2 내지 3의 수이고, Q는 탄소수 2 내지 18의 지방족 탄화수소 그룹, 탄소수 5 내지 10의 지환족 탄화수소 그룹, 탄소수 8 내지 13의 아르지방족 탄화수소 그룹 또는 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소 그룹이며, 여기서 방향족 탄화수소 그룹이 일반적으로 바람직하다.

[0031] 다관능성 이소시아네이트의 예로는 에틸렌 디이소시아네이트; 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트; 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트; 1,12-도데칸 디이소시아네이트; 사이클로부탄-1,3-디이소시아네이트; 사이클로헥산-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트 및 이들의 이성질체들의 혼합물; 이소포론 디이소시아네이트; 2,4- 및 2,6-헥사하이드로톨루엔 디이소시아네이트 및 이들의 이성질체들의 혼합물; 디사이클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트(수소화 MDI 또는 HMDI); 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트; 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 및 이들의 이성질체들의 혼합물(TDI); 디페닐메탄-2,4'- 및/또는 -4,4'-디이소시아네이트(MDI); 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트; 트리페닐메탄-4,4',4''-트리이소시아네이트; 아닐린을 포름알데하이드와 축합시킨 후 포스겐화하여 얻을 수 있는 유형의 폴리페닐-폴리메틸렌-폴리이소시아네이트(중합체성 MDI); 노르보르난 디이소시아네이트; m- 및 p-이소시아네이토페닐 설포닐이소시아네이트; 과염화 아릴 폴리이소시아네이트; 카보디이미드 그룹, 우레탄 그룹, 알로포네이트 그룹, 이소시아누레이트 그룹, 우레아 그룹 또는 비루렛 그룹을 함유하는 개질된 다관능성 이소시아네이트; 텔로머화 반응에 의해 얻어지는 다관능성 이소시아네이트; 에스테르 그룹을 함유하는 다관능성 이소시아네이트; 및 중합체성 지방산 그룹을 함유하는 다관능성 이소시아네이트가 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 당업자는 상기 다관능성 이소시아네이트의 혼합물을 사용할 수도 있다는 것을, 바람직하게는 중합체성 MDI의 혼합물, MDI 이성질체들의 혼합물 및 TDI의 혼합물을 사용할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0032] 다른 양태에서, MDI 또는 TDI의 프리폴리머는 MDI 또는 TDI의 대체물로서 사용될 수도 있다. MDI 또는 TDI의 프리폴리머는 MDI 또는 TDI와 다관능성 폴리올의 반응에 의해 제조된다. MDI 또는 TDI의 프리폴리머의 합성 방법은 당업계에 널리 공지되어 있다(예를 들면, 문헌[Polyurethanes Handbook 2nd edition, G. Oertel, 1994] 참조).

[0033] 본 발명에 사용하기에 적합한 이소시아네이트 반응성 조성물은 다관능성 폴리올 또는 다관능성 아민을 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명에 사용하기 위한 다관능성 폴리올은 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 생물 재생 폴리올, 중합체 폴리올, 불연성 폴리올, 예를 들면, 인-함유 폴리올 또는 할로겐-함유 폴리올을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다. 이러한 폴리올은 단독으로 또는 적합한 조합으로 혼합물로서 사용될 수 있다. 본 발명에 사용되는 다관능성 폴리올의 일반적인 관능도(functionality)는 2 내지 6이다. 폴리올의 분자량은 200 내지 10,000, 바람직하게는 400 내지 7,000의 범위일 수 있다. 분자량(MW)은 폴리스티렌을 기준으로 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 방법에 의해 정의되는 중량 평균 분자량이다.

[0035] 상기 다관능성 폴리올의 비율은 일반적으로, 폴리우레탄 조성물을 기준으로 하여, 10 내지 90wt%, 바람직하게는 30 내지 80wt%의 범위이다.

[0036] 본 발명에 사용되는 폴리에테르 폴리올에는 알킬렌 옥사이드 폴리에테르 폴리올, 예를 들면, 에틸렌 옥사이드 폴리에테르 폴리올 및 프로필렌 옥사이드 폴리에테르 폴리올, 및 디올 및 트리올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-부탄 디올, 1,4-부탄 디올, 1,6-헥산 디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 글리세롤, 디글리세롤, 트리메틸올 프로판 및 이와 유사한 저분자량 폴리올을 포함하는 다가 화합물로부터 유래된 말단 하이드록실 그룹을 갖는 에틸렌과 프로필렌 옥사이드의 공중합체가 포함된다.

[0037] 본 발명에 사용하기 위한 폴리에스테르 폴리올에는 디카복실산과 과량의 디올, 예를 들면, 아디프산과 에틸렌 글리콜 또는 부탄디올을 반응시키거나, 또는 락톤과 과량의 디올, 예를 들면, 카프로락톤과 프로필렌 글리콜을 반응시켜 생성되는 폴리에스테르 폴리올이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 또한, 본 발명에 사용하기 위한 폴리에스테르 폴리올에는 말단 하이드록실 그룹을 갖는 선형 또는 경분지형 지방족(주로 아디페이트) 폴리올; 저분자량 방향족 폴리에스테르; 폴리카프로락톤; 폴리카보네이트 폴리올이 포함될 수도 있다. 말단 하이드록실 그룹을 갖는 이러한 선형 또는 경분지형 지방족(주로 아디페이트) 폴리올은 디카복실산과 과량의 디올, 트리올 및 이들의 혼합물을 반응시켜 생성되며; 상기 디카복실산에는 예를 들면, 아디프산, AGS 혼합산이 포함되지만 이에 제한되지 않고, 상기 디올, 트리올에는 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄 디올, 1,6-헥산 디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 상기 저분자량 방향족 폴리에스테르에는 디메틸 테레프탈레이트(DMT) 제조방법의 잔류물로부터 유래된 생성물(일반적으로는 DMT 스틸 바텀으로 나타냄), 재순환된 폴리(에틸렌테레프탈레이트)(PET) 병 또는 자기 테이프의 해당작용 및 이후의 이산(di-acid)과의 재에스테르화 또는 알킬렌 옥사이드와의 반응으로부터 유래된 생성물, 프탈산 무수물의 지향 에스테르화로부터 유래된 생성물이 포함된다. 폴리카프로락톤은 카프로락톤의 개시제 및 촉매의 존재 하의 개환에 의해 생성된다. 개시제는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜,

프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄 디올, 1,6-헥산 디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨을 포함한다. 폴리카보네이트 폴리올은 탄산으로부터 유래되고, 상기 탄산은 디올과 포스겐의 중축합을 통해 생성될 수 있지만, 디올, 일반적으로는 헥산 디올와 탄산 에스테르, 예를 들면, 디페닐카보네이트와의 트랜스에스테르화도 가능하다.

[0038] 본 발명에 사용하기에 적합한 생물 재생 폴리올에는 피마자유, 해바라기유, 팜핵유, 팜유, 카놀라유, 유채유, 대두유, 옥수수유, 땅콩유, 올리브유, 조류유(algae oil) 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0039] 다관능성 폴리올의 예로는 그래프트 폴리올 또는 폴리우레아 개질 폴리올이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 그래프트 폴리올은 비닐 단량체가 그래프트 공중합된 트리올을 포함한다. 적합한 비닐 단량체는 예를 들면, 스티렌 또는 아크릴로니트릴을 포함한다. 폴리우레아 개질 폴리올은 디아민과 디이소시아네이트의 폴리올의 존재하의 반응에 의해 형성된 폴리우레아 분산액을 함유하는 폴리올이다. 폴리우레아 개질 폴리올의 변형물은 폴리이소시아네이트 폴리 부가(PIPA) 폴리올이며, 이는 폴리올에서 이소시아네이트와 알칸올아민의 동일계(in situ) 반응에 의해 형성된다.

[0040] 불연성 폴리올은, 예를 들면, 알킬렌 옥사이드를 인산 화합물에 첨가하여 얻을 수 있는 인-함유 폴리올일 수 있다. 할로겐-함유 폴리올은 예를 들면, 에피클로로하이드린 또는 트리클로로부틸렌 옥사이드의 개환 중합에 의해 얻을 수 있는 것일 수 있다.

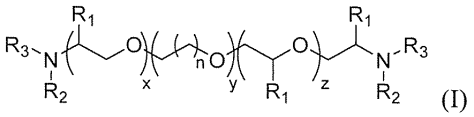
[0041] 본 발명에 사용하기 위한 다관능성 아민은 폴리에테르 폴리아민 또는 폴리에스테르 폴리아민을 포함할 수 있다.

[0042] 바람직한 양태에서, 이소시아네이트 반응성 조성물은 폴리에테르 폴리올이다.

[0043] 폴리우레탄 발포체의 형성시 방출물을 감소시키기 위해 사용될 수 있는 많은 화합물이 악취를 감소시키는 데 효과적이지 않은 것으로 밝혀졌다. 그러나, 상기 나타낸 성분 (c)를 본 발명의 폴리우레탄 조성물에 첨가하면 악취 방출이 감소하는 것으로 밝혀졌다.

[0044] 성분 (c)는 폴리우레탄 발포체의 형성시 촉매로서 사용된다. 본 발명의 반응성 조성물에 사용하기에 적합한 촉매는 화학식 (I)의 폴리에테르아민 구조에 기반한 아민 촉매를 포함할 수 있다.

[0045] [화학식 (I)]

[0046] 
(I)

[0047] 상기 화학식 (I)에서,

[0048] R_1은 메틸 또는 에틸 그룹이고,

[0049] R_2 및 R_3은 치환되지 않거나 치환된 알킬, 알케닐, 아릴, 알킬아릴 또는 알콕시 그룹으로부터 개별적으로 선택되고,

[0050] n = 1, 2 또는 3이고,

[0051] x + y + z는 8 내지 25이다.

[0052] 본 발명의 양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 폴리에테르아민의 메틸화에 의해 제조될 수 있다. 폴리에테르아민의 예로는 Huntsman Corporation의 폴리에테르 아민 제품, 예를 들면, 폴리프로필렌 글리콜 비스(아미노프로필) 에테르(Jeffamine®D230 아민, Jeffamine®D400 아민, Jeffamine®D1000 아민 및 Jeffamine®D2000 아민), 2-[2-(2-아미노에톡시)에톡시]에틸아민(Jeffamine®EDR148 아민), 1,2-비스(3-아미노프로폭시)에탄(Jeffamine®EDR176 아민) 및 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌)비스(아미노프로필) 에테르(Jeffamine®ED600 아민, Jeffamine®ED900 아민 및 Jeffamine®ED2003 아민), 폴리에테르 아민 또는 폴리에틸렌 아민을 우레아 또는 구아니딘 화합물로 부가하여 얻어지는 아민, 예를 들면, 구아니딘과 TETA를 반응시켜 얻어지는 아민, 및 알코올 함유 또는 아미노 함유하는 3급 아민의 마이클 부가 반응 후 수소화로부터 얻어지는 아민, 예를 들면, DMAPA와 아크릴로니트릴을 반응시킨 후 수소화하여 얻어지는 아민 및 DMEA(디메틸아미노에탄올)와 아크릴로니트릴을 반응시킨 후 수소화하여 얻어지는 아민이 포함된다.

[0053] 다른 양태에서, 3-관능성 메틸화 폴리에테르 아민이 2-관능성 메틸화 폴리에테르 아민의 대체물로서 사용될 수

도 있다. 3-관능성 메틸화 폴리에테르 아민은 3-관능성 폴리에테르 아민의 메틸화에 의해 제조된다. 3-관능성 메틸화 폴리에테르 아민의 합성 방법은 당업계에 공지되어 있으며, 2-관능성 메틸화 폴리에테르 아민의 합성 방법과 유사하다. 3-관능성 메틸화 폴리에테르 아민의 바람직한 분자량은 300 내지 3,000, 보다 바람직하게는 600 내지 1,000이다.

[0054] 폴리우레탄 조성물 중 중량 퍼센티지로 표현되는 성분 (b) 대 성분 (c)의 비는 약 10:1 내지 약 2,000:1, 바람직하게는 약 20:1 내지 약 1,500:1, 보다 바람직하게는 약 50:1 내지 약 1,000:1의 범위이다.

[0055] 일 양태에 따르면, 폴리우레탄 조성물의 NCO 지수는 0.6 내지 약 4, 바람직하게는 약 0.7 내지 약 1.3의 범위이다. 이소시아네이트 지수 또는 NCO 지수 또는 지수는, 식 1 [NCO]/[활성 수소]로 나타낸 바와 같이, 제형에 존재하는 이소시아네이트-반응성 수소 원자에 대한 NCO 그룹의 비이다. 즉, NCO 지수는 제형에 실제로 사용된 이소시아네이트의 양을, 제형에 사용된 이소시아네이트-반응성 수소의 양과 반응하는 데 이론적으로 필요한 이소시아네이트의 양과 관련하여 표현한다.

[0056] 다른 양태에서, 폴리우레탄 조성물은 임의로 난연제, 항산화제, 계면활성제, 물리적 발포제 또는 화학적 발포제, 가교제, 발포 안정제, 충전제, 안료 또는 PU 재료에 사용되는 기타 일반적인 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0057] 본원에 개시되는 조성물의 이점은 (1) 감소된 악취 방출; (2) 우수한 반응성 및 (3) 발포체의 기계적 성질에 대한 명백한 영향이 없음을 포함할 수 있다.

[0058] 본 발명은 또한, 폴리우레탄 조성물의 제조방법으로서, 성분 (b)와 성분 (c)를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계 및 상기 혼합물을 성분 (a)에 첨가하는 단계를 포함하는 폴리우레탄 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0059] 또한, 본 발명은 또한, 폴리우레탄 조성물을 사용하여 운송 수단의 내부 부분을, 바람직하게는 자동차의 내부 클래딩, 예를 들면, 지붕 클래딩, 카펫-백킹 발포체, 도어 클래딩, 스티어링 링, 컨트롤 노브 및 시트 쿠션을 형성하는 방법을 제공한다.

[0060] 본 발명의 양태는 또한, PU 발포체가 사용되는 다른 산업 영역, 예를 들면, 가구, 베딩(bedding), 건설, 신발 등에 적용될 수 있다. PU 발포체에는 가요성 PU 발포체, 반강성 PU 발포체, 강성 PU 발포체, 점탄성 PU 발포체, 일체형 스킨 PU 발포체, 수경 PU 발포체 등이 포함된다.

[0061] **실시예**

[0062] 지금부터 이어지는 실시예는 본 발명의 예시로 간주되어야 하며, 어떠한 방식으로도 제한되지 않아야 한다.

[0063] **원료**

[0064] **다관능성 이소시아네이트**: 80중량부의 DESMODUR® T 80 TDI(Covestro에서 상업적으로 입수 가능)와 20중량부의 SUPRASEC® 5005 중합체성 MDI(미국 Huntsman Corporation으로부터 상업적으로 입수 가능)의 혼합물;

[0065] **폴리올 A**: OH가가 28mg KOH/g인 NJ-360V 폴리에테르 폴리올(중국 Ningwu New Material Development Co.로부터 상업적으로 입수 가능);

[0066] **폴리올 B**: OH가가 20mg KOH/g인 KONIX® KE-880S 폴리에테르 폴리올(한국 KPX로부터 상업적으로 입수 가능);

[0067] 발포 안정제: TEGOSTAB® B8738 LF2 중합체 첨가제(실록산계 계면활성제). (Evonik으로부터 상업적으로 입수 가능);

[0068] **발포제**: JEFFCAT® ZF-10 촉매(N,N,N'-트리메틸-N'-(2-하이드록시에틸)비스(2-아미노에틸)에테르)(미국 Huntsman Corporation으로부터 상업적으로 입수 가능);

[0069] **쇄 연장제**: 디에탄올아민(DEOA);

[0070] **PPG-600**: 분자량이 600인 폴리프로필렌 글리콜;

[0071] **촉매 G**: JEFFCAT® DPA 촉매(N,N-디메틸-N',N'-디(2-하이드록시프로필)-1,3-프로필렌디아민)(미국 Huntsman Corporation으로부터 상업적으로 입수 가능);

[0072] **촉매 H**: RZETA® HD 촉매(1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄-2-메탄올)(일본 Tosoh로부터 상업적으로 입수 가능).

[0073] **폴리에테르 아민 A의 제조**

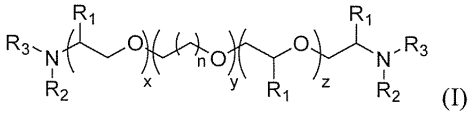
[0074] PPG-600, 라니 니켈, 액상 암모니아 및 수소를, 기계적 교반기, 온도계 및 리플럭스 응축기가 장착된 600ml 반응기에 1:0.01:10:5의 비율(분자몰 기준)로 200℃에서 150bar의 총 압력 하에 혼합하였다. 혼합물을 10시간 추가로 교반하였다. 반응 혼합물을 아민 값이 3.36mequiv/g 미만이 될 때까지 10torr 하에 90℃에서 약 2시간 동안 진공하여 폴리에테르 아민을 얻었다.

[0075] **촉매 A 내지 F의 제조**

[0076] 폴리에테르아민, 라니 니켈, 포름알데하이드 및 수소를, 기계적 교반기, 온도계 및 리플럭스 응축기가 장착된 600ml 오토클레이브에 1:0.01:6:10의 비율(분자몰 기준)로 120℃에서 10bar의 총 압력 하에 혼합하였다. 혼합물을 4시간 추가로 교반하고 4시간 동안 다이제스팅했다(digested). 반응 혼합물을 110℃에서 약 6시간 동안 진공하여 본 발명의 촉매를 얻었다.

[0077] 촉매 A 내지 F의 제조에 사용된 폴리에테르아민은 화학식 (I)의 구조를 갖는다.

[0078] [화학식 (I)]

[0079] 

(I)

[0080] 상기 화학식 (I)에서,

[0081] R_1, R_2, R_3, x, y 및 z는 표 1에 정의되어 있다.

표 1

[0082]

촉매	촉매의 제조에 사용된 폴리에테르아민	R_1	R_2	R_3	x+y+z
A	폴리에테르 아민 A	메틸	메틸	메틸	10
B	JEFFAMINE® ED-600	메틸	메틸	메틸	12
C	JEFFAMINE® D-1000	메틸	메틸	메틸	17
D	JEFFAMINE® D-230	메틸	메틸	메틸	4
E	JEFFAMINE® D-400	메틸	메틸	메틸	7
F	JEFFAMINE® D-2000	메틸	메틸	메틸	34

[0083] **실시예 1 내지 12:**

[0084] 실시예 1 내지 12는 A 성분으로서 다관능성 이소시아네이트를 사용하여 제조하였다. 실시예 1 내지 12의 B 성분은 표 2에 표시되어 있다. 표 2에 열거된 모든 값은 B 성분의 중량부를 나타낸다. 표 2에 표시된 바와 같이, 실시예 1 및 2는 본 발명에서 유래하지 않은 촉매를 함유한 비교 실시예이다. 실시예 7 및 8은 본 발명의 촉매보다 분자량이 낮은 촉매를 함유한 비교 실시예였다. 실시예 12는 본 발명의 촉매보다 분자량이 높은 촉매를 함유한 비교 실시예이다.

표 2

[0085]

실시예 / B 성분 제형	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
폴리올 A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
폴리올 B	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8
쇄 연장제	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43
발포 안정제	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
물	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
발포제	0.21	0.21		0.21		0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
촉매 A					1.86	1.43				0.93		
촉매 B			1.86	1.43					0.93			
촉매 C											0.93	
촉매 D							0.93					
촉매 E								0.93				
촉매 F												0.93
촉매 G	0.93											
촉매 H		1.43										

[0086] **절차**

[0087] 실시예 1 내지 12의 경우, A 및 B 성분을 A:B = 43:100의 비율(중량 기준)로 혼합하고, 지수 1.05로 폴리에틸렌 용기에서 교반하여 폴리우레아/폴리우레탄 발포체를 만들었다. 생성된 발포체 조성물을 폴리에틸렌 백에 빠르게 부었다. 발포 반응이 진행되었고, 발포체가 자유롭게 떠올랐다. 발포체는 시험하기 전에 실온에서 최소 15분 동안 경화되었고, 각각의 제형에 대해 약 1kg의 발포체가 VDA270 악취 시험 및 VDA278 방출 시험을 위한 수동 혼합 발포체 절차를 통해 만들어졌다. 악취 시험 동안 시험 챔버의 온도는 80℃였다. 방출 시험 동안 시험 챔버의 온도는 VOC에서 90℃, Fog에서 120℃였다. VDA270(2018/06판) 및 VDA278(2016/05판)은 Verband der Automobilindustrie(웹사이트: https://www.vda.de/de)의 시험 방법이다.

[0088] **결과**

[0089] **PU 발포체의 악취 패널**

표 3

[0090]

실시예 / 패널 1)	1	2	3	4	5	6	7	8
1	3	3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2
2	3.5	3	3	3	3	3	2.5	2.5
3	3.5	3	2.5	3	3	2.5	2	2
평균	3.33	3	2.67	2.83	2.83	2.67	2.33	2.17

1) VDA270 에 따라 시험됨

[0091] 악취 시험 방법 VDA-270

[0092] 시험 용기를 시험 챔버에 배치하고, 특정 온도에 정해진 기간 동안 노출시킨다. 샘플 재료는 차량 내 위치에 따라 변형을 지정하고, 악취가 없는 밀폐된 시험 용기에 배치한다.

[0093] 변형 1 및 2: 50ml의 탈이온수를 시험 용기에 첨가하고, 챔버에서 제거하자마자 즉시 평가한다.

[0094] 변형 3: 시험 용기에 물을 첨가하지 않고, 평가 전에 (60±5)℃의 온도로 냉각한다.

[0095] 3명의 시험자가 평가한 후, 용기는 다른 시험자가 평가하기 전에 (80±2)℃의 온도에 다시 저장한다.

[0096] 평가자는 악취를 맡고 악취의 강도를 평가한다5.

[0097] 인지 불가에서 허용 불가의 범위의 6단계 척도를 사용한 평가를 제출한다.

[0098] 참고: 1 = 인지 불가, 2 = 인지 가능하지만 불쾌하지 않음, 3 = 분명히 인지 가능하지만 불쾌하지 않음, 4 = 불쾌함, 5 = 매우 불쾌함, 6 = 허용 불가

[0099] 표 3은 VDA270 방출 시험에 따라 시험한 실시예 1 내지 8의 악취 방출을 보여준다. 표 3에 나타난 바와 같이, 메틸화 폴리에테르 아민 촉매가 PU 발포체 조성물(실시예 3 내지 8)에 존재하는 경우, 악취 방출이 상당히 감소된다.

[0100] **물리적 성질**

표 4

실시예	1	4	6	7	8	9
성형 밀도 2) [kg/m^3]	40	38	37	39	39	39
인장 2) [kpa]	130	134	106	122	118	120
인열 2) [N/m]	237	244	300	251	304	275
연신율 2) [%]	101	94	100	84	82	84
건식 영구 압축 변형률 2) [%]	8.0	6.1	6.7	9.1	7.4	8
습식 영구 압축 변형률 @ 50°C/ 95%RH 2) [%]	33.0	25.8	35.6	33.7	27.8	30.0
반발 탄성 2) [%]	66	60	65	65	65	65
압입력 변형 (IFD) 25% 2) [N]	161	110	122	148	145	147
IFD 65% 2) [N]	468	369	429	507	483	500
지지체 팩터	2.90	3.35	3.52	3.43	3.33	3.40
압축력 변형 (CFD) 2) [Kpa]	4.4	3.2	3.5	5.5	4.8	5.0
공기 유동 2) [dm^3/s]	1.22	1.25	1.34	1.11	1.22	1.17

[0101] 2) ASTM D3574 에 따라 시험됨

[0102] ASTM D3574는 ASTM 인터내셔널(이전 명칭 미국재료시험학회, 국제 표준 기구)에서 발행한 가요성 기포성 재료(슬래브, 접합 및 성형 우레탄 발포체)에 대한 표준 시험 방법이다. 상기 시험 방법은 우레탄 발포체로 알려진 슬래브, 접합 및 성형 가요성 기포성 제품에 적용된다. 우레탄 발포체는 일반적으로 활성 수소 화합물, 물 및 이소시아네이트의 상호 작용으로 생성된 팽창된 기포성 제품으로 정의된다. 건식 영구 압축 변형률은 2개 이상의 편평한 플레이트로 구성된 압축 장치로 시험되며, 상기 플레이트들은 볼트 또는 클램프로 서로 평행하게 고정되고, 플레이트 사이의 공간이 스페이서를 통해 필요한 변형 두께로 조정될 수 있도록 배열된다. 시험 시편을 장치에 배치하고, 두께의 50±1%로 변형되게 한 다음, 변형된 시편과 장치를 70℃, 최대 상대 습도 6%의 기계 대류 공기 오븐에 22시간의 기간 동안 배치한 다음, 장치를 제거한다. 시편을 장치에서 즉시 제거하고, 30 내지 40분 동안 회복시킨 후 최종 두께를 측정한다.

[0103] 표 4는 실시예 1, 4, 6 내지 9의 물리적 성질을 보여준다. 본 발명에 개시된 촉매가 존재하는 경우(실시예 4, 6 및 9), 발포체의 기계적 성질에 대한 명확한 영향은 없다.

[0104] **아민 방출**

표 5

실시예	4	6	7	8
VOC 중의 아민 방출 3) [ppm]	8.43	1.98	1468.91	1451.34
Fog 중의 아민 방출 3) [ppm]	19.26	23.54	1001.24	2159.89

3) VDA278 에 따라 시험됨

[0105]

[0106] VDA 278 자동차용 비금속 재료를 특성 확인하기 위한 유기 방출물의 열 탈착 분석. 재료는 탈기된 유기 물질의 종류 및 양에 따라 특성 확인된다. 본 방법에서는 2가지 반정량적 누적 값을 측정하여 휘발성 유기 화합물들의 방출(VOC 값) 및 응축성 물질들의 비(FOG 값)를 추정할 수 있다. 또한, 단일 물질 방출물(예를 들면, 아민 방출)을 측정한다. 분석 동안 샘플을 열 추출하고, 방출물을 가스 크로마토그래피로 분리하고 질량 분석법으로 검출한다. 상기 휘발성 유기 화합물을 90℃에서 탈기시키고, 상기 응축성 물질은 120℃에서 방출한다.

[0107] 표 5는 VDA278 방출 시험에 따라 시험한 실시예 4, 6, 7 및 8의 아민 방출을 보여준다. 본 발명의 실시예 4 및 6은 실시예 7 및 8(본 발명에 따라 제조된 촉매보다 분자량이 낮은 촉매를 포함함)에 비해 아민 방출이 감소되었음을 보여준다.

[0108] **PU 발포체의 반응성**

표 6

실시예	1	7	8	9	10	11	12
크림 시간[4] [초]	9	8	8	8	9	10	10
탑 오브 컵 시간[4] [초]	39	29	36	42	43	50	68
스트링 겔 시간[4] [초]	72	67	81	80	97	120	154
융기 시간[4] [초]	147	112	158	158	162	165	195
부점착 시간[4] [초]	570	480	580	700	710	1000	1200

4) 크림 시간은 반응 혼합물의 제조부터 발포체 형성 혼합물이 인식 가능하기 시작할 때까지의 시간으로 정의된다.

탑 오브 컵 시간은 반응 혼합물의 제조부터 발포체의 높이가 컵 상단에 도달할 때까지의 시간으로 정의된다.

스트링 겔 시간은 반응 혼합물의 제조부터 유체에서 고체 상태로 전환될 때까지의 시간으로 정의된다.

융기 시간은 반응 혼합물의 제조부터 발포체의 높이가 더 이상 성장하지 않을 때까지의 시간으로 정의된다.

상기 모든 사항은 시각적으로 평가되었다.

부점착 시간은 발포체 반응 혼합물의 제조부터 발포체의 표면이 부점착이 될 때까지의 시간으로 정의된다.

[0109]

[0110] 표 6은 실시예 1, 7 내지 12에 대한 PU 발포체의 반응성을 보여준다. 본 발명의 촉매보다 분자량이 더 높은 촉매를 함유한 실시예 12는 반응성이 매우 불량했다.

[0111] 상기 기재로부터, 본 발명은 본원 명세서에 언급된 이점 및 본 발명의 고유한 이점을 얻는 데 잘 구성되어 있음이 분명하다. 본 발명의 예시적인 양태들이 본 발명의 목적을 위해 설명되었지만, 당업자라면 본 발명의 범위 및 첨부된 청구범위를 벗어나지 않으면서 달성할 수 있는 수많은 변경이 이루어질 수 있다는 것을 이해할 수 있다.